

Ван Яомин (Китай), Сыпченко В.С., Никитенков А.Н.

Томский политехнический университет, г.Томск

Научный руководитель: Тюрин Юрий Иванович д.ф-м.н., профессор

НЕСТАЦИОНАРНЫЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АТОМАРНОГО ВОДОРОДА С ПОВЕРХНОСТЬЮ ZnS-EU «ТЕМНОВЫХ» ПАУЗ

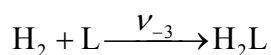
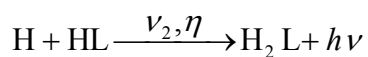
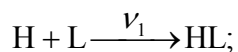
Наносфосфоры имеют многообещающий потенциал для вытеснения или замены обычных микрокристаллических люминофоров в оптоэлектронных устройствах благодаря преимуществу изменения люминесцентных свойств наносфосфоров с уменьшенными размерами. Время жизни излучения и богатые спектральные свойства иона европия сделали его привлекательным в различных областях применения, таких как плоские дисплеи, плазменные панели, электронно-лучевые трубки, люминесцентные лампы и светодиоды и т. Д. [1]. Возбужденные частицы могут дезактивироваться и при передаче энергии люминофорам с относительно высоким квантовым выходом [2]. Тем самым хемилюминесценции служит основой перспективной техники с повышенной надежностью, быстрым откликом, экономически эффективным инструментарием и простым управлением

Гетерогенной хемилюминесценции облегчает быструю идентификацию и обнаружение широкого класса соединений с применением высокоэффективных твердотельных люминофоров, к которым относится ZnS–Eu.

Установка разработана и изготовлена в отделении экспериментальной физики Инженерной школы ядерных технологий Томского политехнического университета (ОЭФ ИЯТШ ТПУ)[3].

Люминесцентные методы изучения взаимодействия атомов и молекул с поверхностью твердых тел

Механизм возбуждения ГХЛ ZnS: Eu включает минимальный набор соответственно протекающие процессы (1). С помощью обработки кинетической кривой рис. 1. кривая 1. Параметры ν_1 , ν_2 и ν_3 рассчитаны.



(1).

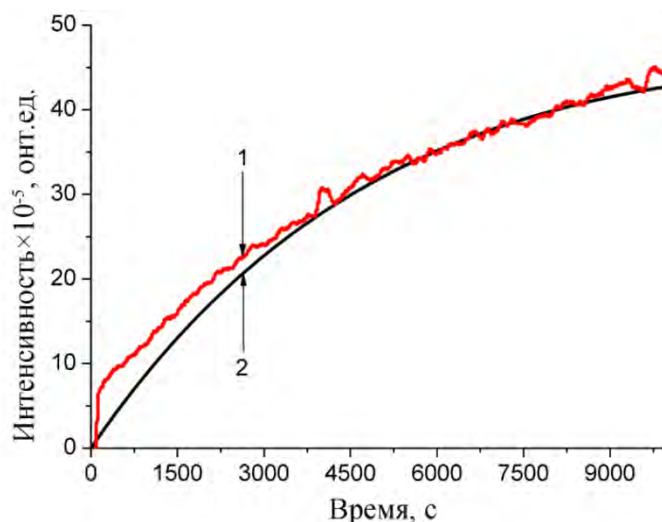


Рис. 1. Зависимость интенсивности гетерогенной хемилуминесцентной фосфора ZnS–Eu от времени (при концентрациях атомов водорода $\sim 5 \cdot 10^{-12} \text{ см}^{-3}$), $T = 295 \text{ K}$

1 – эксперимент; 2 – аппроксимация зависимостью;

Кинетическая кривая разгара ГХЛ рис. 1, кривая 1 описывается зависимостью:

$$I(t) = 42 * (1 - \exp(-0.00014t)) + (1 + 0.00014/0.000079) 0.00014t \exp(-0.00014t);$$

(I – отн. ед., t – с) (2)

Параметры v_1 , v_2 и v_3 представлены в таблице 1.

Таблица 1

Параметры v_1 , v_2 и v_3 кинетической кривой 1 рис.1.

Относительные вероятности	v_1 : $\text{H} + \text{L} \xrightarrow{v_1} \text{HL}$	v_2 : $\text{H} + \text{HL} \xrightarrow{v_2} \text{H}_2\text{L}$	v_3 : $\text{H}_2 + \text{L} \xrightarrow{v_3} \text{H}_2\text{L}$
Значения, с ⁻¹	$1.70 \cdot 10^{-4}$	$2.06 \cdot 10^{-5}$	$7.19 \cdot 10^{-5}$

Нестационарные люминесцентные методы изучения взаимодействий атомов водорода на поверхности ZnS–Eu

Определение параметров взаимодействия газ-поверхность возможно с использованием нестационарных люминесцентных методов: концентрационно-временных и температурно-временных циклов, «темных» пауз и пр. [4, 5].

Информативны релаксационные кинетические кривые, связанные с изменением плотности потока атомов j на $\pm \Delta j$. Начальный участок ре-

лаксационной кривой определяется скоростями адсорбции, рекомбинации, десорбции атомов, диссоциации, адсорбции и десорбции молекул.

Примером исследований такого рода служит люминесцентный метод разделения ударного и диффузионного механизмов рекомбинации атомов водорода на поверхности ZnS–Eu:

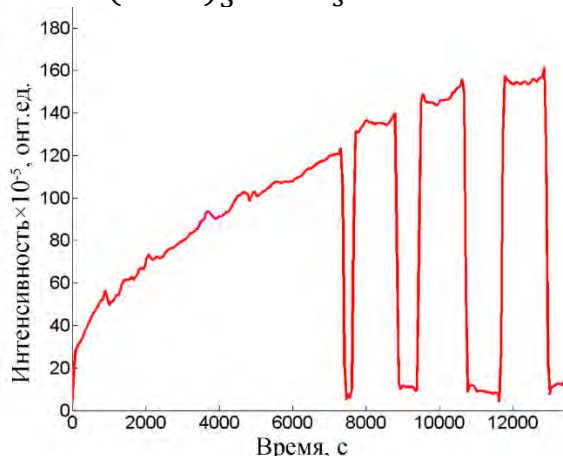
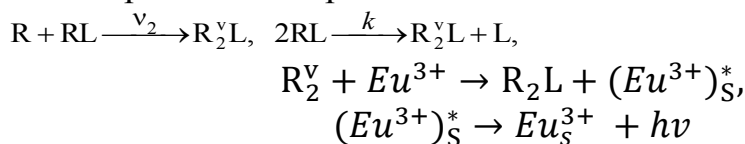


Рис.2 Кинетические кривые люминесценции ZnS–Eu в атомарном водороде при «выключении» и «включении» атомов водорода одинаковой концентрации – «темновые» паузы. Температура образца 306 К, Давление в разрядной трубке $3.0 \cdot 10^{-2}$ торр, экспозиция Фотозлектронный умножитель 20 мкс, диапазоне 30 с. Образец предвременно нагрева до 473K за 30 мин.

Здесь звездочкой обозначено возбужденное состояние центра свечения Eu^{3+}_S на поверхности; $h\nu$ – испускаемый квант света; ν_2 – вероятность ударной рекомбинации в единицу времени; k – константа скорости реакции диффузионной рекомбинации атомов на поверхности.

Интенсивность люминесценции I после «выключения» атомов водорода в реакции Ленгмюра–Хиншелвуда показано (3).

$$I(t) = \frac{I_0}{[1 + kN_1(0)t]^2}. \quad (3).$$

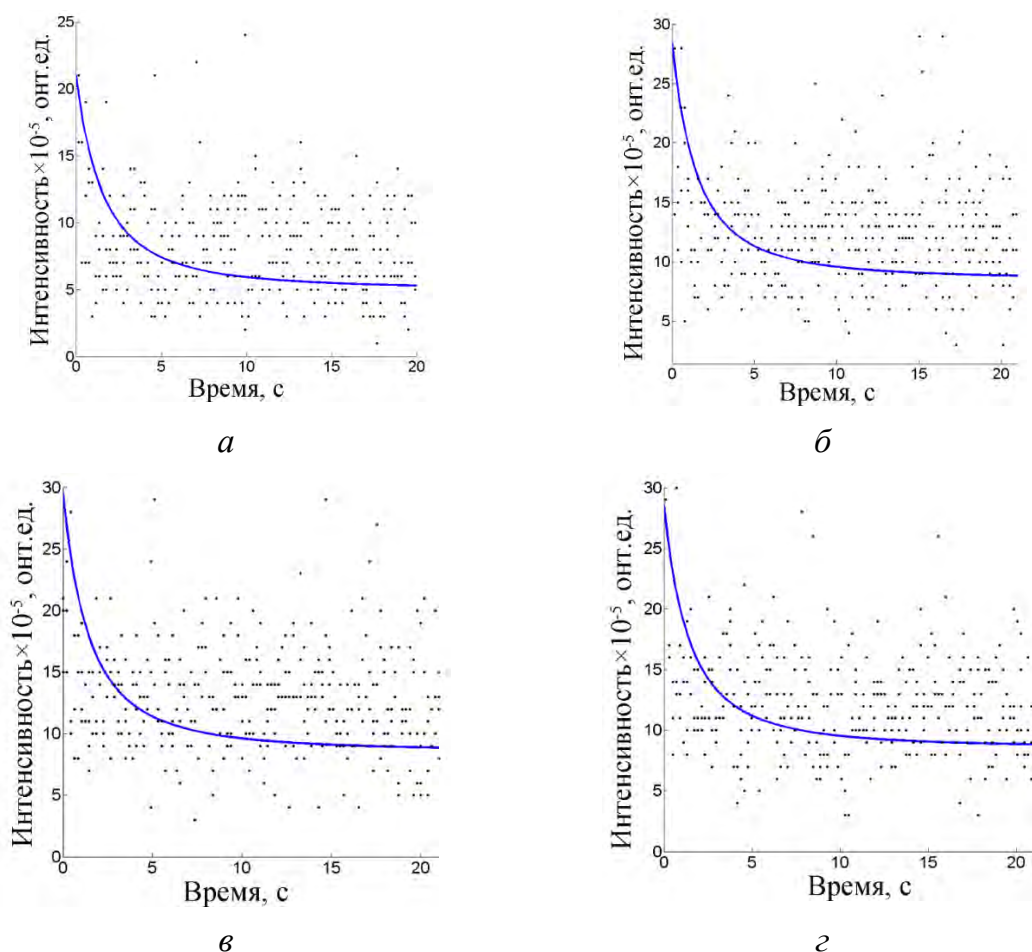


Рис. 3. Затухание свечения фосфора ZnS-Eu после «выключения» ($i=0$) атомов водорода. Включение атомов водорода через разное время (после выключения). $T=306K$.

Таблица 2

Скорость затухания гетерогенной хемилюминесценции.

Время экспозиции в атомах водорода	0 min	5min	10min	15min
$kN_1(0), c^{-1}$	0.3147	0.3334	0.343	0.3491

Величины $kN_1(0)$ для различных времен заполнения поверхности атомами водорода приведены в таблице 2. ($T=306 K$)

Выводы

Нестационарные люминесцентные методы изучения рекомбинации атомов водорода на поверхности ZnS-Eu, позволили явно выделить ударный (Ридила - Или) и диффузионный (Ленгмюра-Хиншелвуда) механизмы рекомбинации и оценить долю вкладов этих механизмов в общую скорость рекомбинации атомов в зависимости от плотности потока

свободных атомов и температуры образца. Методы, основанные на явлении ГХЛ, дают чувствительный инструмент изучения химического состава поверхности, эффективности электронных излучательных процессов на поверхности, механизмов переноса энергии и процессов деградации поверхности.

Полученные результаты полезны при идентификации процессов возбуждения ГХЛ на ZnS–Eu и определении элементарных стадий и параметров ν_1 , ν_2 и ν_3 атомно-молекулярных процессов на поверхности. Величины $kN_1(0)$ рассчитано для различных времен заполнения поверхности атомами после выключения плотность атомно-молекулярного потока.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ahemen, I. Amah A.N., Attah Daniel B.E., Fasasi A.Y. Spherical Nanoparticles of Eu³⁺-doped ZnS Semiconductor Synthesized from ZnO Nanorods Precursor. *Nanoscience and Nanotechnology*. – 2014. – V. 4(1) – P. 7–15. DOI: 10.5923/j.nn.20140401.02
2. Zhang D., Lin J.. Recent development of gas–solid phase chemiluminescence. *Journal of Analysis and Testing*. – 2017. – V. 1 (4). – P. 267–273.
3. Ван Я., Тюрин Ю.И., Никитенков Н.Н., Сыпченко В.С., Никитенков А.Н., Чжан Л. Установка для исследования люминесценции фосфоров при возбуждении атомно - молекулярными пучками. *Приборы и техника эксперимента*, 2020. № 2. – С.87–94.
4. Shigalugov S.H., Tyurin Yu.I., Borovitskaya A.O., Dubrov D.V. Experimental Installation for Research of Phosphors Luminescence Excitation, Stimulation and Extinguishing by Atomic and Molecular Beams. *Periódico tchê Química*. – 2019. – V. 16. (31). – P 810–815.
5. Lin Z., Chen H., Lin J.–M. Peroxide induced ultra–weak chemiluminescence and its application in analytical chemistry. *Analyst*. – 2013. – V. 138 (18). – P. 5182–5193.